

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-277224

(P2004-277224A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C30B 29/38

C30B 9/10

C30B 19/02

F I

C30B 29/38

C30B 9/10

C30B 19/02

テーマコード (参考)

4G077

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-71302 (P2003-71302)  
 (22) 出願日 平成15年3月17日 (2003.3.17)

(71) 出願人 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100090240  
 弁理士 植本 雅治  
 (72) 発明者 岩田 浩和  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 皿山 正二  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
 会社リコー内  
 (72) 発明者 島田 昌彦  
 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5  
 (72) 発明者 山根 久典  
 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4  
 最終頁に続く

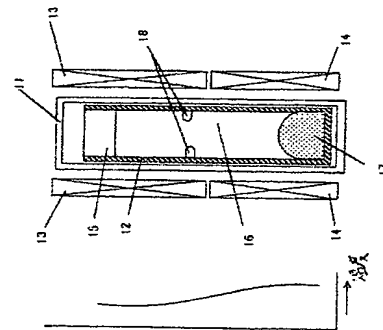
(54) 【発明の名称】 I I I 族窒化物の結晶成長方法

(57) 【要約】

【課題】 実用的な大きさの高品質な I I I 族窒化物結晶を成長させることが可能な I I I 族窒化物の結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 反応容器 11 をヒーター 13, 14 が存在する所定の位置に設置する。次いで、上部ヒーター 13 と下部ヒーター 14 に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。具体的に、下部ヒーター 14 は、原料 G a N 17 が溶融する温度とし、上部ヒーター 13 は、原料 G a N 17 が存在する部分の温度よりも温度を下げ、G a N が再析出して結晶成長する温度とする。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルカリ金属を含む融液中にⅢⅢⅢ族窒化物を溶解し、融液中のⅢⅢⅢ族窒化物が溶解した場所とは別の場所にⅢⅢⅢ族窒化物結晶を再結晶化させて成長することを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載のⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液は、窒素ガスと接していることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 記載のⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法において、溶解するⅢⅢⅢ族窒化物は、板状結晶であることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。 10

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法において、溶解するⅢⅢⅢ族窒化物は、ⅢⅢⅢ族金属と窒素との量比が化学量論組成もしくはそれに近い比率であることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法において、溶解するⅢⅢⅢ族窒化物は、アルカリ金属とⅢⅢⅢ族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから結晶成長されたⅢⅢⅢ族窒化物結晶であることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。 20

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法において、ⅢⅢⅢ族窒化物を種結晶に結晶成長させることを特徴とするⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、光ディスク用青紫色光源、紫外光源（LD，LED），電子写真用青紫色光源，ⅢⅢⅢ族窒化物電子デバイスなどに利用されるⅢⅢⅢ族窒化物の結晶成長方法に関する。 30

## 【0002】

## 【従来の技術】

現在、紫～青～緑色光源として用いられている InGaAlN 系（ⅢⅢⅢ族窒化物）デバイスは、その殆どがサファイアあるいは SiC 基板上に、MOCVD 法（有機金属化学気相成長法）や MBE 法（分子線結晶成長法）等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや SiC を基板として用いた場合の問題点としては、ⅢⅢⅢ族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられる。このためにデバイス特性が悪いという問題、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題が生じる。

## 【0003】

更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。

## 【0004】

また、サファイア基板上に作製したⅢⅢⅢ族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（LD）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることは容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を 100 μm 以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも従来の LD のような共振器端面とチップ分離を単一工 50

程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【 0 0 0 5 】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上での I I I 族窒化物半導体膜の選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。この手法では、サファイア基板上に G a N 膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となっているが、サファイア基板を用いることに依る、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、工程が複雑化すること、及びサファイア基板と G a N 薄膜という異種材料の組み合わせに伴う基板の反りという問題が生じる。これらは高コスト化につながっている。

【 0 0 0 6 】

このような問題を解決するためには、基板上に結晶成長する材料と同一である G a N 基板を用いるのが最も適切である。そのため気相成長、融液成長等によりバルク G a N の結晶成長の研究がなされている。しかし、未だ高品質で且つ実用的な大きさを有する G a N 基板は実現されていない。

10

【 0 0 0 7 】

G a N 基板を実現する 1 つの手法として、非特許文献 1 には、N a をフラックスとして用いた G a N 結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム ( N a N<sub>3</sub> ) と金属 G a を原料として、ステンレス製の反応容器 ( 容器内寸法 ; 内径 = 7 . 5 m m 、長さ = 1 0 0 m m ) に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を 6 0 0 ~ 8 0 0 ° C の温度で 2 4 ~ 1 0 0 時間保持することにより、G a N 結晶を成長させるものである。

20

【 0 0 0 8 】

この非特許文献 1 の成長条件の場合には、6 0 0 ~ 8 0 0 ° C と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々 1 0 0 k g / c m<sup>2</sup> 程度と比較的圧力が低く、実用的な成長条件であることが特徴である。

【 0 0 0 9 】

しかし、この非特許文献 1 の方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが 1 m m に満たない程度に小さい点である。すなわち、この非特許文献 1 では、反応容器が完全に閉じた系であり、外部から原料を補充する事ができない。そのため、結晶成長中に原料が枯渇し、結晶成長が停止しするので、得られる結晶の大きさは 1 m m 程度と小さい。この程度の大きさではデバイスを実用化するには小さすぎる。

30

【 0 0 1 0 】

これまで本願の発明者らは、上述の非特許文献 1 の問題を改善するために、特許文献 1 , 特許文献 2 の方法を案出してきている。

【 0 0 1 1 】

すなわち、特許文献 1 では、図 4 に示すように、反応容器 1 0 1 内に成長容器 1 0 2 と I I I 族金属供給管 1 0 3 を設け、I I I 族金属供給管 1 0 3 に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された反応容器 1 0 2 に I I I 族金属 1 0 4 を追加補給するようにしている。すなわち、この特許文献 1 には、I I I 族窒化物結晶の大きさを大きくするために、I I I 族窒化物結晶の結晶成長時に、I I I 族金属を追加補充する方法が開示されている。

【 0 0 1 2 】

また、特許文献 2 には、フラックス ( N a ) と I I I 族金属 ( G a ) の混合融液が収容された融液供給管に外部から圧力をかけ、フラックスの収容された成長容器に混合融液を追加補給する方法と、成長容器内にフラックス ( N a ) と I I I 族金属 ( G a ) の金属間化合物を入れ、それを部分的に融解して I I I 族金属を追加補給する方法が開示されている。

40

【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】

C h e m i s t r y o f M a t e r i a l s V o l . 9 ( 1 9 9 7 ) 4 1 3 - 4 1 6

【 0 0 1 4 】

50

## 【特許文献 1】

特開 2001-58900 号公報

## 【0015】

## 【特許文献 2】

特開平 2001-102316 号公報

## 【0016】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述した特許文献 1, 特許文献 2 の方法では、原料の追加補給を結晶成長の途中で行なうので、大型結晶を成長させる事が可能であるが、特許文献 1 の方法では、フラックス (Na) の蒸気が低温部に凝集するため、フラックス (Na) が温度の低い III 族金属供給管 103 に付着し、供給管の穴 105 を詰まらせてしまうことがあった。これを防止する為

10

## 【0017】

また、特許文献 2 の方法、すなわちフラックスと III 族金属との混合融液を追加する方法では、供給管内にフラックスが存在するので、供給管内で III 族金属と窒素が反応し、III 族窒化物が生成され、そのため、供給管が詰まってしまうことがあった。

## 【0018】

また、金属間化合物をフラックス内に入れて部分的に溶解させた場合には、窒素との反応が急激に進行する為、得られる III 族窒化物の結晶性が悪くなることがあった。

20

## 【0019】

本発明は、上述した従来の III 族窒化物結晶の結晶成長方法の問題点を解決し、実用的な大きさの高品質な III 族窒化物結晶を成長させることが可能な III 族窒化物の結晶成長方法を提供することを目的としている。

## 【0020】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項 1 記載の発明は、アルカリ金属を含む融液中に III 族窒化物を溶解し、融液中の III 族窒化物が溶解した場所とは別の場所に III 族窒化物結晶を再結晶化させて成長することを特徴としている。

30

## 【0021】

また、請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液は、窒素ガスと接していることを特徴としている。

## 【0022】

また、請求項 3 記載の発明は、請求項 1 または請求項 2 記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する III 族窒化物は、板状結晶であることを特徴としている。

## 【0023】

また、請求項 4 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する III 族窒化物は、III 族金属と窒素との量比が化学量論組成もしくはそれに近い比率であることを特徴としている。

40

## 【0024】

また、請求項 5 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する III 族窒化物は、アルカリ金属と III 族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから結晶成長された III 族窒化物結晶であることを特徴としている。

## 【0025】

また、請求項 6 記載の発明は、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、III 族窒化物を種結晶に結晶成長させることを特徴としている。

## 【0026】

50

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を説明する。

## 【0027】

本発明のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法は、アルカリ金属を含む融液中にⅠⅠⅠ族窒化物を溶解し、融液中のⅠⅠⅠ族窒化物が溶解した場所とは別の場所にⅠⅠⅠ族窒化物結晶を再結晶化させて成長することを特徴としている。

## 【0028】

すなわち、所定の温度でⅠⅠⅠ族窒化物をアルカリ金属を含む融液中に保持すると、ⅠⅠⅠ族窒化物はある溶解度をもって融液中に溶解する。溶解したⅠⅠⅠ族窒化物は、温度の低い場所や窒素濃度の高い場所等の過飽和度が大きくなった場所で再析出する。本発明では、原料にⅠⅠⅠ族窒化物を用いて、それを溶解し、再析出させてⅠⅠⅠ族窒化物結晶を結晶成長させるものである。

10

## 【0029】

なお、本発明において、ⅠⅠⅠ族窒化物とは、ガリウム、アルミニウム、インジウムから選ばれる一種類あるいは複数の種類のⅠⅠⅠ族金属と窒素との化合物を意味している。

## 【0030】

また、アルカリ金属としては、通常、Na（ナトリウム）やK（カリウム）が使用されるが、その他のアルカリ金属を使用する事もできる。また、アルカリ金属を含む融液中には、別の元素を溶解させておく事もできる。例えば、アルカリ金属を含む融液中に、n型不純物やp型不純物を溶解させドーピングしてもよい。

20

## 【0031】

このように、本発明によれば、アルカリ金属を含む融液中にⅠⅠⅠ族窒化物を溶解し、融液中の溶解した場所とは別の場所にⅠⅠⅠ族窒化物結晶を再結晶化させて成長するので、従来の結晶成長方法（例えば、前述した特許文献1，特許文献2）で問題となった原料供給管の詰まりや急激な反応による結晶性の悪化といった原料供給に伴う問題が発生するのを防止することができ、結晶成長に必要な原料を安定して供給することができる。その結果、実用的な大きさの高品質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶を成長することができる。

## 【0032】

なお、上述した本発明のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液は、窒素ガスと接しているのが良い。すなわち、本発明では、所定の温度のアルカリ金属を含む融液中でⅠⅠⅠ族窒化物を溶解し、融液中の別の場所にⅠⅠⅠ族窒化物を再析出して結晶成長を行うが、融液は所定の分圧の窒素ガスと気液界面において接しているのが良い。

30

## 【0033】

すなわち、ⅠⅠⅠ族窒化物が融液に溶解すると、ⅠⅠⅠ族窒化物の分解で発生した窒素が気体となって融液中の窒素濃度が低下する。したがって、ⅠⅠⅠ族原料に比べ、窒素原料が不足することとなる。本発明では、融液に所定の窒素分圧をかけ、窒素分圧を調整することによって、窒素原料の不足を防止する。また、融液中の窒素濃度を制御することで、結晶成長速度や、結晶品質を制御して結晶成長することができる。

40

## 【0034】

このように、上述した本発明のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液が、窒素ガスと接しているときには、融液からの窒素抜けが抑制でき、窒素原料の不足を防止できて、高品質の結晶を成長することができる。また、気相の窒素分圧を制御することで、融液中の窒素濃度を制御することができて、結晶成長速度や、結晶品質を制御して結晶成長することができる。その結果、実用的な大きさの高品質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶を成長することができる。

## 【0035】

また、上述した本発明のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液中に溶解するⅠⅠⅠ族窒化物は、例えば板状結晶であるのが良い。

50

## 【0036】

すなわち、板状結晶は、柱状結晶に比べて、アルカリ金属を含む融液中で溶解しやすく、溶解速度が速いので、再析出に必要な原料を安定して供給することができる。

【 0 0 3 7 】

また、上述した本発明の I I I 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する I I I 族窒化物は、例えば、I I I 族金属と窒素の量比が化学量論組成もしくはそれに近い比率であるのが良い。

【 0 0 3 8 】

すなわち、原料となる I I I 族窒化物が化学量論組成から大きくずれていると、成長速度の低下や成長する結晶の化学量論組成からのずれが生じ、結晶品質の低下を招く。従って、原料となる I I I 族窒化物に化学量論組成もしくはそれに近い比率のものをアルカリ金属を含む融液に溶解することで、化学量論組成もしくはそれに近い組成の結晶を再析出させ成長させることができる。

【 0 0 3 9 】

また、上述した本発明の I I I 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する I I I 族窒化物は、例えば、アルカリ金属と I I I 族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから結晶成長された I I I 族窒化物結晶であるのが良い。

【 0 0 4 0 】

すなわち、アルカリ金属と I I I 族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから I I I 族窒化物を結晶成長させる方法では、窒素欠損が少なく化学量論組成に近い、高純度のものを成長させることができる。従って、アルカリ金属と I I I 族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから I I I 族窒化物を結晶成長させる方法で成長した I I I 族窒化物を原料として結晶成長を行なうことで、高品質の I I I 族窒化物結晶を再析出させ成長させることができる。

【 0 0 4 1 】

また、上述した本発明の I I I 族窒化物の結晶成長方法において、I I I 族窒化物を種結晶に結晶成長させることもできる。

【 0 0 4 2 】

この結晶成長方法では、過飽和度の高い領域に種結晶を設置することで、種結晶に I I I 族窒化物を結晶成長させることができる。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

次に、本発明の実施例を説明する。

【 0 0 4 4 】

(第1の実施例)

図1は本発明の第1の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図(断面図)である。図1の結晶成長装置は、ステンレス製の閉じた形状の反応容器11内に、アルカリ金属を含む融液16を保持し I I I 族窒化物結晶を結晶成長させるための融液保持容器12が設けられている。この融液保持容器12は、反応容器11から取り外すことができる。また、この第1の実施例の融液保持容器12の材質は B N である。

【 0 0 4 5 】

また、反応容器11の外側には、上部ヒーター13と、下部ヒーター14とが設置されている。ここで、上部ヒーター13と下部ヒーター14は任意の温度に制御することが可能となっている。

【 0 0 4 6 】

図1の装置では、反応容器11の部分のみを取り外すことが可能である。そのため、反応容器11内を大気中で開放することなくグローブボックスに入れ、高純度 A r ガス雰囲気原料の仕込み等の作業をすることができ、これによって、大気中の水分や、不純物の混入が防止され、高品質の結晶を成長させることができる。

【 0 0 4 7 】

次に、図1の結晶成長装置を使用した G a N の成長方法を説明する。

## 【0048】

まず、反応容器11をAr雰囲気グローブボックスに入れる。次いで、BN製の融液保持容器12に、III族窒化物原料としてGaN17を入れ、また、アルカリ金属としてナトリウム(Na)を含む融液16を入れる。次いで、融液保持容器12を反応容器11内に設置する。次いで、反応容器11を密閉し、反応容器11内部を外部雰囲気と遮断する。一連の作業は高純度のArガス雰囲気のグローブボックス内で行うので、反応容器11内部はArガスが充填されている。

## 【0049】

次いで、反応容器11をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器11をヒーター13、14が存在する所定の位置に設置する。次いで、上部ヒーター13と下部ヒーター14に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。具体的に、下部ヒーター14は、原料GaN17が溶融する温度とし、上部ヒーター13は、原料GaN17が存在する部分の温度よりも温度を下げ、GaNが再析出して結晶成長する温度とした。この第1の実施例では、原料GaN17が存在している部分の温度を850℃とし、結晶成長する部分の温度を775℃とした。

## 【0050】

この状態で500時間保持した後、室温まで降温する。反応容器11内のガスの圧力を下げた後、反応容器11を開けると、融液保持容器12内の再析出温度領域には、約3mm前後の無色透明なGaNの単結晶18が複数個、結晶成長していた。

## 【0051】

(第2の実施例)

図2は本発明の第2の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図(断面図)である。図2の結晶成長装置は、ステンレス製の閉じた形状の反応容器21内に、アルカリ金属を含む融液26を保持しIII族窒化物結晶を結晶成長させるための融液保持容器22が設けられている。この融液保持容器22は、反応容器21から取り外すことができる。また、この第2の実施例の融液保持容器22の材質はBNである。

## 【0052】

また、図2の装置では、反応容器21の内部空間25に窒素(N<sub>2</sub>)ガスを充填させ、かつ反応容器21内の窒素(N<sub>2</sub>)圧力を制御することを可能にするガス供給管29が、反応容器21を貫通して装着されている。そして、窒素ガスの圧力は圧力制御装置33で調整することができる。また、反応容器21内の全圧力をモニターする為の圧力計31が設置されている。

## 【0053】

また、反応容器21の外側には、上部ヒーター23と、下部ヒーター24とが設置されている。ここで、上部ヒーター23と下部ヒーター24は任意の温度に制御することが可能となっている。

## 【0054】

図2の装置では、反応容器21の部分のみを取り外すことが可能である。そのため、反応容器21内を大気中で開放することなくグローブボックスに入れ、高純度Arガス雰囲気原料の仕込み等の作業をすることができ、これによって、大気中の水分や、不純物の混入が防止され、高品質の結晶を成長することができる。

## 【0055】

次に、図2の結晶成長装置を使用したGaNの成長方法を説明する。

## 【0056】

まず、反応容器21をバルブ30の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気のグローブボックスに入れる。次いで、BN製の融液保持容器22に、III族窒化物原料としてGaN27を入れ、また、アルカリ金属としてナトリウム(Na)を含む融液26を入れる。次いで、融液保持容器22を反応容器21内に設置する。次いで、反応容器21を密閉し、バルブ30を閉じ、反応容器21内部を外部雰囲気と遮断する。一連の作業は高純度のArガス雰囲気のグローブボックス内で行うので、反応容器21内部はArガスが充

填されている。

【 0 0 5 7 】

次いで、反応容器 2 1 をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器 2 1 をヒーター 2 3, 2 4 が存在する所定の位置に設置し、バルブ 3 0 の部分で窒素ガス供給ライン 2 9 に接続する。次いで、上部ヒーター 2 3 と下部ヒーター 2 4 に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。具体的に、下部ヒーター 2 4 は、原料 G a N 2 7 が熔融する温度とし、上部ヒーター 2 3 は、原料 G a N 2 7 が存在する部分の温度よりも温度を下げ、G a N が再析出して結晶成長する温度とした。この第 2 の実施例では、原料 G a N 2 7 が存在している部分の温度を 8 5 0 ℃とし、結晶成長する部分の温度を 7 7 5 ℃とした。

10

【 0 0 5 8 】

次いで、バルブ 3 0 とバルブ 3 2 を開け、窒素ガス供給管 2 9 から窒素ガスを入れ、圧力制御装置 3 2 で圧力を調整して反応容器 2 1 内の全圧を 4 M P a にする。

【 0 0 5 9 】

この状態で 5 0 0 時間保持した後、室温まで降温する。反応容器 2 1 内のガスの圧力を下げた後、反応容器 2 1 を開けると、融液保持容器 2 2 内の再析出温度領域には、約 5 m m 前後の無色透明な G a N の単結晶 2 8 が複数個、結晶成長していた。

【 0 0 6 0 】

( 第 3 の実施例 )

図 3 は本発明の第 3 の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図 ( 断面図 ) である。図 20 3 の結晶成長装置は、ステンレス製の閉じた形状の反応容器 4 1 内に、アルカリ金属を含む融液 4 6 を保持し I I I 族窒化物結晶を結晶成長させるための融液保持容器 4 2 が設けられている。この融液保持容器 4 2 は、反応容器 4 1 から取り外すことができる。また、この第 3 の実施例の融液保持容器 4 2 の材質は B N である。

【 0 0 6 1 】

また、図 3 の装置では、反応容器 4 1 の内部空間 4 5 に窒素 ( N <sub>2</sub> ) ガスとアルカリ金属の蒸発を抑制する為のアルゴン ( A r ) ガスを充填させ、かつ反応容器 4 1 内の窒素 ( N <sub>2</sub> ) 圧力とアルゴン ( A r ) ガス圧力を制御することを可能にするガス供給管 4 9 が反応容器 4 1 を貫通して装着されている。

【 0 0 6 2 】

ガス供給管 4 9 は、窒素供給管 5 4 とアルゴン供給管 5 7 とに分岐しており、それぞれバルブ 5 2, 5 5 で分離することが可能となっている。また、それぞれの圧力を圧力制御装置 5 3, 5 6 で調整する事ができる。

30

【 0 0 6 3 】

また、反応容器 4 1 内の全圧力をモニターする為の圧力計 5 1 が設置されている。なお、不活性気体としてのアルゴンを混合するのは、アルカリ金属の蒸発を抑制しつつ、窒素ガスの圧力を独立して制御するためである。これにより、制御性の高い結晶成長が可能となる。

【 0 0 6 4 】

また、反応容器 4 1 の外側には、上部ヒーター 4 3 と、下部ヒーター 4 4 とが設置されて 40 いる。ここで、上部ヒーター 4 3 と下部ヒーター 4 4 は任意の温度に制御することが可能となっている。

【 0 0 6 5 】

図 3 の装置では、反応容器 4 1 の部分のみを取り外すことが可能である。そのため、反応容器 4 1 内を大気中で開放することなくグローブボックスに入れ、高純度 A r ガス雰囲気原料の仕込み等の作業をすることができ、これによって、大気中の水分や、不純物の混入が防止され、高品質の結晶を成長することができる。

【 0 0 6 6 】

次に、図 3 の結晶成長装置を使用した G a N の成長方法を説明する。

【 0 0 6 7 】

50



まず、反応容器 4 1 をバルブ 5 0 の部分で結晶成長装置から分離し、A r 雰囲気グローブボックスに入れる。次いで、B N 製の融液保持容器 4 2 に、I I I 族窒化物原料として G a N 4 7 を入れ、また、アルカリ金属としてナトリウム ( N a ) を含む融液 4 6 を入れる。なお、原料である G a N 4 7 には、5 M P a の窒素圧力でナトリウムとガリウムの混合融液中で結晶成長した化学量論組成に近い板状結晶を使用した。次いで、融液保持容器 4 2 内のナトリウムを融解し、G a N 種結晶 4 8 を融液保持容器 4 2 上部から吊るしてナトリウム融液 4 6 内の所定の位置に保持する。次いで、融液保持容器 4 2 を反応容器 4 1 内に設置する。次いで、反応容器 4 1 を密閉し、バルブ 5 0 を閉じ、反応容器 4 1 内部を外部雰囲気と遮断する。一連の作業は高純度の A r ガス雰囲気グローブボックス内で行うので、反応容器 4 1 内部は A r ガスが充填されている。

10

## 【 0 0 6 8 】

次いで、反応容器 4 1 をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器 4 1 をヒーター 4 3 , 4 4 が存在する所定の位置に設置し、バルブ 5 0 の部分で窒素ガス供給ライン 4 9 に接続する。次いで、上部ヒーター 4 3 と下部ヒーター 4 4 に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。具体的に、下部ヒーター 4 4 は、原料 G a N 4 7 が溶解する温度とし、上部ヒーター 4 3 は、原料 G a N 4 7 が存在する部分の温度よりも温度を下げ、種結晶 G a N 4 8 が結晶成長する温度とした。この第 3 の実施例では、原料 G a N 4 7 が存在している部分の温度を 8 5 0 ° C とし、種結晶 G a N 4 8 が結晶成長する部分の温度を 7 7 5 ° C とした。

## 【 0 0 6 9 】

次いで、バルブ 5 0 とバルブ 5 5 を開け、A r ガス供給管 5 7 から A r ガスを入れ、圧力制御装置 5 6 で圧力を調整して反応容器 4 1 内の全圧を 4 M P a にしてバルブ 5 5 を閉じる。次いで、窒素ガス供給管 5 4 から窒素ガスを入れ、圧力制御装置 5 3 で圧力を調整してバルブ 5 2 を開け、反応容器 4 1 内の全圧を 8 M P a にする。すなわち、反応容器 4 1 の内部空間 4 5 の窒素の分圧は、4 M P a である。

20

## 【 0 0 7 0 】

この状態で 5 0 0 時間保持した後、室温まで降温する。反応容器 4 1 内のガスの圧力を下げた後、反応容器を開けると、種結晶 4 8 は、約 1 0 m m の無色透明な G a N の単結晶 5 8 に結晶成長していた。

## 【 0 0 7 1 】

## 【 発明の効果 】

以上に説明したように、請求項 1 乃至請求項 6 記載の発明によれば、アルカリ金属を含む融液中に I I I 族窒化物を溶解し、融液中の I I I 族窒化物が溶解した場所とは別の場所に I I I 族窒化物結晶を再結晶化させて成長するので、従来の結晶成長方法（例えば、前述した特許文献 1 , 特許文献 2 ）で問題となった原料供給管の詰まりや急激な反応による結晶性の悪化といった原料供給に伴う問題が発生するのを防止することができ、結晶成長に必要な原料を安定して供給することができる。その結果、実用的な大きさの高品質の I I I 族窒化物結晶を成長することができる。

30

## 【 0 0 7 2 】

特に、請求項 2 記載の発明によれば、請求項 1 記載の I I I 族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む融液は、窒素ガスと接しているので、融液からの窒素抜けが抑制でき、窒素原料の不足を防止できて、高品質の結晶を成長することができる。また、気相の窒素分圧を制御することで、融液中の窒素濃度を制御することができて、結晶成長速度や、結晶品質を制御して結晶成長することができる。その結果、実用的な大きさの高品質の I I I 族窒化物結晶を成長することができる。

40

## 【 0 0 7 3 】

また、請求項 3 記載の発明によれば、請求項 1 または請求項 2 記載の I I I 族窒化物の結晶成長方法において、溶解する I I I 族窒化物は、板状結晶であるので、実用的な大きさの高品質の I I I 族窒化物結晶を成長することができる。すなわち、板状結晶は、柱状結晶に比べて、アルカリ金属を含む融液中で溶解しやすく、溶解速度が速いので、再析出に

50

必要な原料が安定して供給される。その結果、実用的な大きさの高品質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶を成長することができる。

#### 【 0 0 7 4 】

また、請求項 4 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、溶解するⅠⅠⅠ族窒化物は、ⅠⅠⅠ族金属と窒素との量比が化学量論組成もしくはそれに近い比率であるので、実用的な大きさの化学量論組成もしくはそれに近い組成の高品質の結晶を再析出させ成長させることができる。

#### 【 0 0 7 5 】

また、請求項 5 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、溶解するⅠⅠⅠ族窒化物は、アルカリ金属とⅠⅠⅠ族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とから結晶成長されたⅠⅠⅠ族窒化物結晶であり、アルカリ金属とⅠⅠⅠ族金属を含む混合融液と少なくとも窒素を含む物質とからⅠⅠⅠ族窒化物を結晶成長させる方法では、窒素欠損が少なく化学量論組成に近い、高純度のものを成長することができるので、窒素欠損が少なく化学量論組成に近い、高純度の結晶を原料に用いることができる。その結果、実用的な大きさの高品質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶を再析出させ成長させることができる。

#### 【 0 0 7 6 】

また、請求項 6 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のⅠⅠⅠ族窒化物の結晶成長方法において、ⅠⅠⅠ族窒化物を種結晶に結晶成長させるので、所望の位置に実用的な大きさの高品質のⅠⅠⅠ族窒化物結晶を結晶成長させることができる。

#### 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 第 1 の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【 図 2 】 第 2 の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

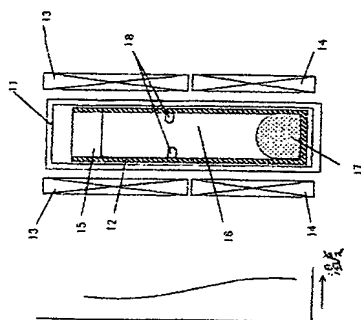
【 図 3 】 第 3 の実施例に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【 図 4 】 従来の結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

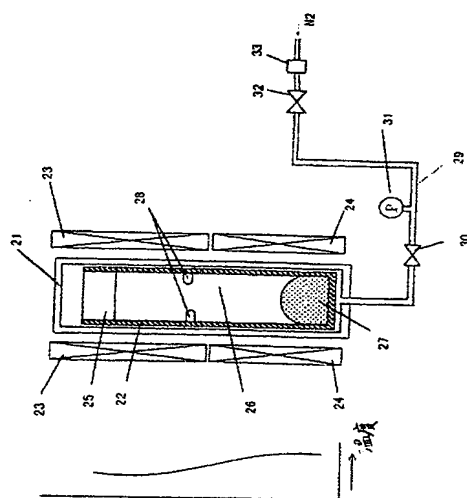
#### 【 符号の説明 】

1 1 , 2 1 , 4 1	反応容器
1 2 , 2 2 , 4 2	融液保持容器
1 3 , 2 3 , 4 3	上部ヒーター
1 4 , 2 4 , 4 4	下部ヒーター
1 5 , 2 5 , 4 5	内部空間
1 6 , 2 6 , 4 6	融液
1 7 , 2 7 , 4 7	原料 G a N
1 8 , 2 8 , 5 8	G a N 結晶
2 9 , 4 9	ガス供給管
3 0 , 3 2 , 5 0 , 5 2 , 5 5	バルブ
3 1 , 5 1	圧力計
3 3 , 5 3 , 5 6	圧力制御装置
4 8	種結晶 G a N
5 4	窒素供給管
5 7	アルゴン供給管
1 0 1	反応容器
1 0 2	成長容器
1 0 3	ⅠⅠⅠ族金属供給管
1 0 4	ⅠⅠⅠ族金属
1 2 0	反応容器

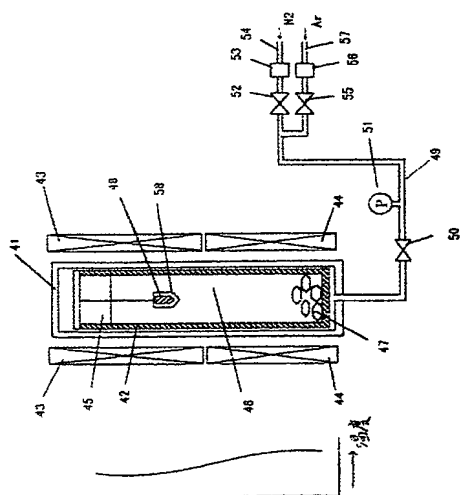
【 図 1 】



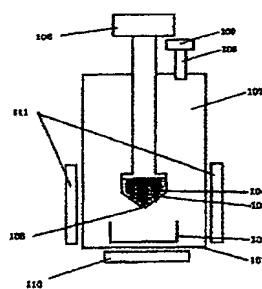
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 真登

宮城県宮城郡利府町青山 3 - 3 - 1

Fターム(参考) 4G077 AA01 AA02 BE15 CC04 CG06 EA02 HA12 QA01 QA12 QA81

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-277224

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

(51)Int.Cl.

C30B 29/38

C30B 9/10

C30B 19/02

(21)Application number : 2003-071302

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.2003

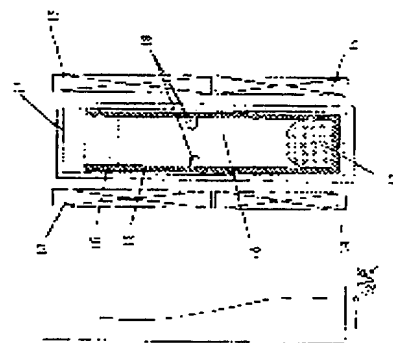
(72)Inventor : IWATA HIROKAZU  
SARAYAMA SHOJI  
SHIMADA MASAHIKO  
YAMANE HISANORI  
AOKI MASATAKA

## (54) METHOD FOR GROWING GROUP III NITRIDE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for growing a group III nitride crystal, by which a practically large size and high quality group III nitride crystal can be grown.

**SOLUTION:** A reaction vessel 11 is installed at a prescribed position where heaters 13, 14 are provided. Then, an electric current is passed through each of the the upper heater 13 and the lower heater 14 so that the temperature is raised up to a predetermined crystal growth temperature. Concretely, the lower heater 14 heats a raw material GaN 17 up to a temperature at which the raw material GaN 17 melts, and the upper heater 13 heats so as to keep the molten raw material GaN 17 at a temperature lower than that at a part where the raw material GaN 17 is present so that GaN recrystallizes and a GaN crystal grows.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**